

## 環境試料中の非イオン界面活性剤の定量

第二技術室 化学計測班 瀬戸 六左衛門

### 1. はじめに

昨年度（平成14年度）の日常研修において、固相抽出法による非イオン界面活性剤の前処理法ならびに吸光光度定量法を検討し、確立した定量法を用いて、水道水への添加回収に応用したところ、ほぼ良好な結果が得られた。その濃縮効果は、25倍まではほぼ良好な回収結果が得られたが、50倍を越えると回収率が低下した。

そこで、本研修では、回収率の向上を目的に、昨年度使用の固相抽出カートリッジより充填剤量の多いWaters製 Sep-Pak Plus C<sub>18</sub> ENVを用いて、前処理条件及び添加回収率の検討を行った。

また、確立した定量法の応用として、市販の洗剤等（環境試料）に使用されている非イオン界面活性剤〔ポリオキシエチレンアルキルエーテル（C<sub>m</sub>EO<sub>n</sub>）等〕の定量を試みた。

### 2. 実験

#### 2・1 試薬

標準物質として、和光純薬製のヘプタオキシエチレンドデシルエーテル {C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>O(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>7</sub>H, C<sub>12</sub>EO<sub>7</sub>}を用いた。

OPEOnとして、東京化成製ポリオキシエチレンオクチルフエニルエーテル {C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>n</sub>H, OPEOn} はOPEO<sub>10</sub> (Toriton X-100) を使用した。

トルエン及びメタノールは、和光純薬製残留農薬・PCB試験用を用いた。

その他の試薬は、試薬特級品（和光純薬製）を使用した。

#### 2・2 装置

吸収スペクトル及び吸光度の測定は、日立200-20形吸光光度計を使用した。セルは光路長10mmのガラスセルを用いた。

注射筒は、（株）エムエス社製10ml用を用いた。

固相抽出カートリッジ（以下、カートリッジ）は、Waters製 Sep-Pak Plus C<sub>18</sub>（以下、C<sub>18</sub>と略、修飾基：-Si((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>、充填剤量：360mg)、Waters製 Sep-Pak Plus C<sub>18</sub> ENV（以下、C<sub>18</sub> ENVと略、修飾基：-Si((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>、充填剤量：840mg）及びWaters製 Sep-Pak Plus CN（以下、CNと略、修飾基Si(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>)<sub>23</sub>CN、充填剤量：360mg）カートリッジを用いた。

CNカートリッジは、使用前にトルエン10ml、メタノール10ml、精製水10mlで、C<sub>18</sub>カートリッジ及びC<sub>18</sub> ENVカートリッジは、トルエン5ml、メタノール5ml、精製水10mlでコンディショニングを行った。

## 2. 3 標準的実験操作

試料水を固相カートリッジに通して、非イオン界面活性剤を吸着保持させた後、通気乾燥を20分を行い、5%メタノールトルエンにより溶出した後、これに7Mチオシアン酸カリウム溶液と1M塩化鉄(Ⅲ)溶液を添加し、吸光光度計(測定波長: 515 nm)を用いてトルエン相に生じたイオン対生成物の吸光度を測定し、検量線法により試料水中の非イオン界面活性剤の濃度を求めた。

## 3 結果と考察

### 3・1 C<sub>18</sub> ENVカートリッジのコンデিশニングの検討

標準物質のC<sub>12</sub>EO<sub>7</sub> (5×10<sup>-8</sup>M)及びOPEO<sub>10</sub> (5×10<sup>-8</sup>M)を用いて、C<sub>18</sub> ENV カートリッジの吸着・溶離のコンデিশョンについて検討を行った。その結果、Sep-Pak Plus C<sub>18</sub> 同様トルエン5ml、メタノール5ml、精製水10mlでコンデিশニングを行えば良いことがわかった。

### 3・2 非イオン界面活性剤の添加・回収率の検討

C<sub>12</sub>EO<sub>7</sub> 12.5 μgを水道水100ml、250ml、500mlに添加し、C<sub>18</sub> ENVカートリッジを用いて吸着保持させ、CNカートリッジを連結し溶離液で溶出し、発色試薬を添加して吸光度測定を行った。

その回収結果を、Tabl 1に示す。

Tabl 1 Concentrated effects by C<sub>18</sub> and C<sub>18</sub> ENV solid phase extraction  
(Enrichment factor Recovery, %)

Sample Volume	Enrichment factor	Added/ μg	Found/ μg	Recovery, C <sub>18</sub> % *	RSD, % (n=3)
100 ml	10 (→10ml)	12.5	12.4	99.4	0.8
250 ml	25 (→10ml)	12.5	12.3	98.4	1.1
500 ml	50 (→10ml)	12.5	12.1	96.8	1.3
Sample Volume	Enrichment factor	Added/ μg	Found/ μg	Recovery, C <sub>18</sub> ENV%	RSD, % (n=5)
100 ml	10 (→10ml)	12.5	12.48	99.8	0.5
250 ml	25 (→10ml)	12.5	12.43	99.4	0.7
500 ml	50 (→10ml)	12.5	12.38	99.0	1.0

\* : 平成14年度 日常研修報告データ

結果は、C<sub>18</sub> ENVカートリッジを用いるとC<sub>18</sub> カートリッジを用いた時よりも高回収率が得られた。これは、カートリッジの充填剤量の差(360mg→840mg)によるものと思われる。高回収率を得るという目的は、一方で達成したが、C<sub>18</sub> ENVカートリッジを用いるとC<sub>18</sub> カートリッジを用いた時よりも吸着・溶離に時間を要した。

### 3. 3 環境試料への応用

確立した定量法を用いて、環境試料（市販の洗剤）中の非イオン界面活性剤の定量を試みた。濃度は、標準物質としての $C_{12}EO_7$ 及び $OPEO_{10}$ を用いた検量線より求めた。

#### 3. 3. 1 市販粉石鹼

市販の粉石鹼25mgを蒸留水に溶解し100mlとした（Ⅰ法）。添加・回収は定量精度及び吸着・溶離時間を考慮して純水200mlとし、この溶液の0、2、5、5mlを添加し、非イオン界面活性剤を測定した。

##### A（A社）

粉石鹼 液性／弱アルカリ性

成分：脂肪酸ナトリウム（純石鹼分82％）ケイ酸塩

結果は、粉石鹼には非イオン界面活性剤が含まれていないため、検出されなかった。（ $n=5$ ）と同時に、吸着・溶離が正常に行われていることが確認できた。

#### 3. 3. 2 A 液体洗剤

市販の液体洗剤10 $\mu$ lを蒸留水に溶解し100mlとした（Ⅱ法）。この溶液の1、2、3、4mlを純水200mlに添加し、濃度と吸光度の関係を確認後、非イオン界面活性剤を測定した。

##### F（k社）

台所用合成洗剤 液性／中性

成分：界面活性剤（33％、アルキルエーテル硫酸エステルナトリウム、アルキルヒドロキシスルホベタイン、アルキルアミノオキシド、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、アルキルグリコシド）安定剤

実験測定値：30.8％（ $n=5$ ） 表示に対する回収率：93.3％

##### N（R社）

台所用合成洗剤 液性／中性

成分：界面活性剤（24％、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、脂肪酸アルカノールアミド、アルキル硫酸エステルナトリウム）安定剤

実験測定値：22.2％（ $n=5$ ） 表示に対する回収率：92.5％

##### T.M（R社）

台所用合成洗剤 液性／弱酸性

成分：界面活性剤（43％、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、脂肪酸アルカノールアミド、アルキルエーテル硫酸エステルナトリウム）安定剤

実験測定値：40.1％（ $n=5$ ） 表示に対する回収率：93.3％

##### J.A（P.G社）

台所用合成洗剤 液性／弱アルカリ性

成分：界面活性剤（41％、アルキルエーテル硫酸エステルナトリウム、アルキルアミノオキシド）安定化剤、酵素、粘度調製剤

実験測定値：36.6% (n=5) 表示に対する回収率：89.3%

#### A (R社)

合成洗剤 液性/中性

成分：陰イオン系、非イオン系、蛍光剤配合

実験測定値：22.8% (n=5)

#### 3. 3. 2 B 合成洗剤

I 法により溶液を調製し、添加・回収率を測定した。

#### NB (K社)

合成洗剤 液性/弱アルカリ性

成分：界面活性剤 (23%、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテル) アルカリ剤 (炭酸塩)

実験測定値：22.1% (n=5) 表示に対する回収率：96.1%

#### T (R社)

合成洗剤 液性/弱アルカリ性

成分：界面活性剤 [31%、アルファスルホ脂肪酸エステルナトリウム、純石鹼分 (脂肪酸ナトリウム) 直鎖アルキルベンゼン系、ポリオキシエチレンアルキルエーテル] 水軟化剤 (アルミノケイ酸塩) アルカリ剤 (炭酸塩) 酵素安定化剤、酵素、蛍光増白剤

実験測定値：29.7% (n=5) 表示に対する回収率：95.8%

環境試料への応用として、市販の液体洗剤・合成洗剤中の非イオン界面活性剤の定量を試みたところ、液体洗剤は92~93%、合成洗剤は約96%の表示に対する回収率が得られた。洗剤には、非イオン界面活性剤の他に陽イオン界面活性剤が含まれており本法には正の影響を与えるため、CNカートリッジで陽イオン界面活性剤を除去しているが、それでも回収率は商品表示値より低かった。EOn のnの数7及び10を基準物質としているため、使用商品のn数の違いによるものと思われる。

#### 4. おわりに

固相抽出法による非イオン界面活性剤の定量法の確立と環境試料への応用を試みたが、測定結果はやや負の誤差となった。

C<sub>18</sub>ENVカートリッジは、吸着・溶離に時間を要するが、減圧調製装置等を使用すれば、解消できる。

本法は、コンパクトで少ない器具でしかも簡単な操作で濃縮ができるため、現場での前処理に適しているといえる。